



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hiroyuki KAKIUCHI, et al.

GAU: 3744

SERIAL NO: 10/644,859

EXAMINER:

FILED: August 21, 2003

FOR: ADSORPTION HEAT PUMP AND USE OF ADSORBENT AS ADSORBENT FOR ADSORPTION
HEAT PUMP

REQUEST FOR PRIORITY

RECEIVED

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SEP 29 2003

TECHNOLOGY CENTER R3700

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of International Application Number PCT/JP02/01496, filed February 20, 2002, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
- | <u>Application No.</u> | <u>Date Filed</u> |
|--|-------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below. | |

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2001-045677	February 21, 2001
JAPAN	2001-111902	April 10, 2001
JAPAN	2001-191893	June 25, 2001
JAPAN	2001-293990	September 26, 2001
JAPAN	2001-382029	December 14, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

Rohitha Jayasuriya
Registration No. 50,385

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2001年 2月21日
Date of Application:

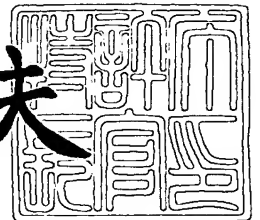
出願番号 特願2001-045677
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2001-045677]

出願人 三菱化学株式会社
Applicant(s):

2003年 8月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3070785

【書類名】 特許願

【整理番号】 J06580

【提出日】 平成13年 2月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 F25B 17/08

【発明の名称】 吸着ヒートポンプおよび除湿空調装置

【請求項の数】 13

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社 筑波研究所内

 【氏名】 垣内 博行

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内

 【氏名】 武脇 隆彦

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内

 【氏名】 藤井 克

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社 筑波研究所内

 【氏名】 山崎 正典

【特許出願人】

 【識別番号】 000005968

 【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

 【代表者】 正野 寛治

【代理人】**【識別番号】** 100103997**【弁理士】****【氏名又は名称】** 長谷川 暁司**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 035035**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 吸着ヒートポンプおよび除湿空調装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 作動液体と、作動液体を吸脱着する吸着材を備えた吸脱着部と、該吸脱着部に連結された作動液体の蒸発・凝縮を行う蒸発・凝縮部とを備えた吸着ヒートポンプにおいて、該吸着材が骨格構造にアルミニウムとリンとヘテロ原子を含むゼオライトであることを特徴とする吸着ヒートポンプ。

【請求項 2】 吸着材が、骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子との存在割合が、

$$0.001 \leq x \leq 0.3$$

(x = 骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子の合計に対するヘテロ原子のモル比)

$$0.3 \leq y \leq 0.6$$

(y = 骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子の合計に対するアルミニウムのモル比)

$$0.3 \leq z \leq 0.6$$

(z = 骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子の合計に対するリンのモル比)

で表されるゼオライトである請求項 1 に記載の吸着ヒートポンプ。

【請求項 3】 吸着材が、ヘテロ原子がケイ素のゼオライトである請求項 1 または 2 に記載の吸着ヒートポンプ。

【請求項 4】 作動液体と、作動液体を吸脱着する吸着材を備えた吸脱着部と、該吸脱着部に連結された作動液体の蒸発・凝縮を行う蒸発・凝縮部とを備えた吸着ヒートポンプにおいて、該吸着材が、水蒸気吸着等温線において相対蒸気圧 0.05 以上、0.30 以下の範囲で相対蒸気圧が 0.15 変化したときに水の吸着量変化が 0.18 g/g 以上の相対蒸気圧域を有する吸着材である、吸着ヒートポンプ。

【請求項 5】 吸着材が、水蒸気吸着等温線において相対蒸気圧 0.05 での吸着量が 0.05 g/g 以下である請求項 4 に記載の吸着ヒートポンプ。

【請求項 6】 作動液体と、作動液体を吸脱着する吸着材を備えた吸脱着部と、該吸脱着部に連結された作動液体の蒸発・凝縮を行う蒸発・凝縮部とを備えた吸着ヒートポンプにおいて、該吸着材が、フレームワーク密度が $10.0 \text{ T}/1,000 \text{ \AA}^3$ 以上、 $16.0 \text{ T}/1,000 \text{ \AA}^3$ 以下のゼオライトである請求項 4 または 5 に記載の吸着ヒートポンプ。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の吸着ヒートポンプを車両室内の空調に使用することを特徴とする車両用空調装置。

【請求項 8】 吸着材により水分を吸着される処理空気の経路と、加熱源によって加熱された後前記水分吸着後の吸着材中の水分を脱着して再生する再生空気の経路を有する除湿空調装置において、該吸着材が骨格構造にアルミニウムとリンとヘテロ原子を含むゼオライトであることを特徴とする除湿空調装置。

【請求項 9】 吸着材が、骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子との存在割合が、

$$0.001 \leq x \leq 0.3$$

(x = 骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子の合計に対するヘテロ原子のモル比)

$$0.3 \leq y \leq 0.6$$

(y = 骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子の合計に対するアルミニウムのモル比)

$$0.3 \leq z \leq 0.6$$

(z = 骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子の合計に対するリンのモル比)

で表されるゼオライトである請求項 8 に記載の除湿空調装置。

【請求項 10】 吸着材が、ヘテロ原子がケイ素のゼオライトである請求項 8 または 9 に記載の除湿空調装置。

【請求項 11】 吸着材により水分を吸着される処理空気の経路と、加熱源によって加熱された後前記水分吸着後の吸着材中の水分を脱着して再生する再生空気の経路を有する除湿空調装置において、該吸着材が、水蒸気吸着等温線において相対蒸気圧 0.05 以上、 0.30 以下の範囲で相対蒸気圧が 0.15 変化し

たときに水の吸着量変化が 0.18 g/g 以上の相対蒸気圧域を有する吸着材である除湿空調装置。

【請求項 12】 吸着材が、水蒸気吸着等温線において相対蒸気圧 0.05 の吸着量が 0.05 g/g 以下である請求項 11 に記載の除湿空調装置。

【請求項 13】 吸着材により水分を吸着される処理空気の経路と、加熱源によって加熱された後前記水分吸着後の吸着材中の水分を脱着して再生する再生空気の経路を有する除湿空調装置において、該吸着材が、フレームワーク密度が $10.0 \text{ T/1,000 \AA}^3$ 以上、 $16.0 \text{ T/1,000 \AA}^3$ 以下のゼオライトである請求項 11 または 12 に記載の除湿空調装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、作動液体を低相対蒸気圧域で吸脱着する吸着材を用いた吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

吸着ヒートポンプや除湿空調装置においては、作動液体（例えば水）を吸着した吸着材を再生するために、吸着材を加熱して作動液体を脱着させ、乾燥した吸着材を再度吸着に使用する。

【0003】

吸着材の周囲が比較的高い温度でも装置が十分に作動するためには、吸着質を低相対蒸気圧で吸着する必要がある、また使用する吸着材を少量にして装置を小型化するためには吸着材の吸脱着量が多い必要がある、さらに吸着質の脱着（吸着材の再生）に低温の熱源を利用するためには脱着温度が低い必要がある。すなわち吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置に用いる吸着材として（１）冷却媒体または吸着質を低相対蒸気圧で吸着し（高温で吸着可能）、（２）吸脱着量が多く、（３）冷却媒体または吸着質を高相対蒸気圧で脱着（低温で脱着可能）する吸着材が望まれている。

【0004】

既に、120℃以上の排熱、温熱を、吸着材の再生熱源として利用する吸収式ヒートポンプが既に実用化されているが、コージェネレーション、燃料電池、自動車の排熱や太陽熱などによって得られる熱は比較的低温であるため、現在実用化されている吸収式ヒートポンプの駆動熱源としては利用できない100℃以下、更には60～80℃の低温排熱の有効利用が求められている。

【0005】

また、吸着ヒートポンプの動作原理は同じでも利用可能な熱源温度によって吸着材に求められる吸着特性が大きく異なる。例えば、ガスエンジンコージェネレーションや固体高分子型燃料電池の排熱温度は60℃～80℃であり、自動車の冷却水温度は85℃～90℃である。冷却側の熱源温度も異なる可能性がある。自動車はラジエーターで得られる冷水温度までであるが、固定式のビルや住宅などでは水冷塔や河川水なども利用できる。つまり、吸着ヒートポンプの操作温度範囲は、ビルなどに設置する場合には低温側が25℃～35℃、高温側が60℃～80℃、自動車などに設置する場合には低温側が30℃～40℃、高温側が85℃～90℃程度である。いずれの場合も低温側、高温側の温度差が小さくても駆動できることが望ましい。

【0006】

一般的な吸着材としては活性炭、シリカゲル、ゼオライト、活性アルミナ、ケイ酸カルシウムなどが広く知られているが、吸着ヒートポンプの吸着材には通常シリカゲルと低シリカアルミナ比のゼオライトが用いられる。例えば吸着ヒートポンプ用のゼオライトの代表例として13Xの水蒸気吸着等温線を考えると、相対蒸気圧0.05以下で急激に吸着され、0.05より高い相対蒸気圧域ではゼオライトの水蒸気吸着量は変化しない。吸着剤を再生する際には、周囲の気体の相対湿度を低下させて一度吸着した水分を脱着して除くが、ゼオライト13Xに吸着された水を脱着するには150℃から200℃の熱源が必要であると言われている。一般にゼオライトは水の吸着能力に優れるが、一度吸着すると吸着質が脱着しづらく、再生に高温の熱源が必要という欠点がある。

【0007】

また最近では界面活性剤のミセル構造を鋳型として合成したメソポーラスモレ

キュラーシーブ (FSM-10 など) (特開平 9-178292 号参照) や通称 $AlPO_4$ と称される多孔質リン酸アルミニウム系モレキュラーシーブ (特開平 11-197439 号参照) などのゼオライトも検討されている。メソポーラスモレキュラーシーブ (FSM-10) は相対蒸気圧 0.20 と 0.35 の範囲で吸着量差は 0.25 g/g と非常に大きく、有望な素材である (特開平 9-178292 号: 図 14 のグラフ 4; FSM-10)。しかし、本発明の操作範囲は相対蒸気圧 0.05 ~ 0.30 であり、この範囲で最も吸着量変化が大きくなるのは相対蒸気圧 0.15 ~ 0.30 である。この時の吸着量差は 0.08 g/g であり、本発明の目標を下回る。また、繰り返し使用すると構造が崩れ、吸着材としての機能が低下することが指摘されており、耐久性が課題である。多孔質リン酸アルミニウム系モレキュラーシーブの $AlPO_5$ は相対 0.25 付近で水蒸気を急激に吸着するので相対蒸気圧 0.05 ~ 0.30 の範囲で吸脱着させることは可能である。しかしながら、相対蒸気圧 0.15 ~ 0.30 の範囲での水の吸着量差は 0.14 g/g と目標を下回る (参考文献: Colloid Polym Sci 277 (1999) p83-88)。

【0008】

吸着ヒートポンプに適したシリカゲルとして A 型シリカゲルが知られているが、図 2 の水蒸気吸着等温線から明らかなように A 型シリカゲルは相対蒸気圧に対してほぼ比例して水蒸気を吸着する。メソポーラスモレキュラーシーブや多孔質リン酸アルミニウム系モレキュラーシーブと同じ相対蒸気圧 0.15 ~ 0.30 の範囲では A 型シリカゲルは 0.08 g/g しか吸着量に変化しない。シリカゲルを吸着材として使用した吸着ヒートポンプが商品化されているが、この吸着量差が小さいことが原因で装置が非常に大きくなるという問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

吸着ヒートポンプの操作湿度範囲は、高温熱源温度 T_{high} 、低温熱源温度 T_{low} および冷熱生成温度 T_{cool} によって決定され、操作湿度範囲は次式で求められる。

【0010】

【数1】

脱着側相対蒸気圧 $\phi 1$ = 平衡蒸気圧 (T l o w) / 平衡蒸気圧 (T h i g h)

【0011】

【数2】

吸着側相対蒸気圧 $\phi 2$ = 平衡蒸気圧 (T c o o l) / 平衡蒸気圧 (T l o w)

高温熱源温度 80℃、低温熱源温度 30℃の場合、操作蒸気圧範囲は $\phi 1 - \phi 2 = 0.09 - 0.29$ である。同様に高温熱源温度が 60℃の場合、操作相対水蒸気圧範囲は $\phi 1 - \phi 2 = 0.21 - 0.29$ である。また、自動車のエンジン排熱を利用して吸着ヒートポンプする場合については特開 2000-140625号に詳細に記載されている。この報告を基に推算すると、高温熱源温度約 90℃、低温熱源温度 30℃である。この場合、操作相対水蒸気圧範囲は $\phi 1 - \phi 2 = 0.06 - 0.29$ である。

【0012】

以上より、ガスエンジンコージェネレーション、固体高分子型燃料電池および自動車の排熱を利用して吸着ヒートポンプを駆動する場合、操作相対水蒸気圧範囲は $\phi 1 - \phi 2 = 0.05 - 0.30$ 、さらに限定すれば $\phi 1 - \phi 2 = 0.06 - 0.29$ となると考えられる。つまり、加熱によって相対水蒸気圧を下げて吸着材の再生する際に、相対水蒸気圧が 0.05、好ましくは 0.06 以上の範囲で脱着が完了しなければならない。一方、吸着という点では、相対蒸気圧 0.30、好ましくは 0.29 以下の範囲で十分な吸着量が得られなければならない。つまり、この操作湿度範囲の中で吸着量の変化が大きい材料が好ましい。したがって相対蒸気圧 0.05～0.30 の範囲において、吸着量が大きく変化する材料が好ましい。

【0013】

例えば吸着式ヒートポンプにより、5.0 kW (= 18,000 kJ) の冷房能力を得る場合について想定する。5.0 kW は木造南向き和室 16 畳程度、または一般的な自動車のエアコンに使用されるエアコンの冷房能力である。水の蒸発潜熱量は約 2500 kJ/kg であり、吸脱着の切り替えサイクルを 10 分 (6 回/時間) とすると、吸着量が 0.18 g/g である場合、吸着材は 6.7 k

g 必要となる。吸着材必要量 $X \text{ kg} = 18000 \text{ kJ} / (2500 \text{ kJ} \times 0.18 \text{ kg/kg} \times 6 \text{ 回/h} \cdot \text{r}) = 6.7 \text{ kg}$ 。同様に吸着量が 0.15 g/g であると 8 kg 必要となる。また、切り替えサイクルが 6 分 (10 回/時間) となると 0.18 g/g である場合 4.0 kg 、 0.15 g/g である場合 4.8 kg となる。吸着量は多いことが好ましいが、自動車などに搭載するには重量の制限があるため、吸着材として 4 kg 程度を目標としたい。よって、吸着量は 0.18 g/g 以上、さらには 0.20 g/g 以上が好ましい。

【0014】

本発明は上記実状に鑑みてなされたものであり、相対蒸気圧 0.05 以上、 0.30 以下の範囲で大きな吸脱着量変化を示す吸着材を用いた、 100°C 以下の比較的低温の熱源で駆動する吸着ヒートポンプおよび除湿空調装置を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置等の、吸着質の吸脱着を装置の運転原理とする装置に適した吸着材を見いだした。すなわち本発明の要旨は、作動液体と、作動液体を吸脱着する吸着材を備えた吸脱着部と、該吸脱着部に連結された作動液体の蒸発・凝縮を行う蒸発・凝縮部とを備えた吸着ヒートポンプにおいて、該吸着材が骨格構造にアルミニウムとリンとヘテロ原子を含むゼオライトであることを特徴とする吸着ヒートポンプ、または、吸着材により水分を吸着される処理空気の経路と、加熱源によって加熱された後前記水分吸着後の吸着材中の水分を脱着して再生する再生空気の経路を有する除湿空調装置において、該吸着材が骨格構造にアルミニウムとリンとヘテロ原子を含むゼオライトであることを特徴とする除湿空調装置に存する。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置の実施形態を説明する。本発明の特徴の一つである吸着材は、水蒸気吸着等温線において相対蒸気圧

0.05以上0.30以下の範囲で水の吸着量変化が0.18 g/g以上好ましくは0.20 g/g以上の相対蒸気圧領域を有する吸着材、好ましくは0.05以上0.20以下の範囲で水の吸着量変化が0.18 g/g以上好ましくは0.2 g/g以上の吸着材である。

【0017】

吸着質として水、エタノール、アセトンなどが使用できるが、安全性、価格、蒸発潜熱の大きさから、水が最も好ましい。また、吸着材としては、狭い相対蒸気圧範囲で吸着量の変化が大きい材料が好ましい。狭い相対蒸気圧範囲で吸着量の変化が大きいと、吸着ヒートポンプが駆動できる温度許容範囲が大きくなるからである。

【0018】

本発明の実施形態としては、例えば吸着材としてSAPO-34（UOP社製）を用いた吸着ヒートポンプである。SAPO-34はCHA型（フレームワーク密度=14.6 T/1,000 Å³）のゼオライトであって、骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子（ケイ素）の合計に対する各成分の構成割合（モル比）は、アルミニウムが0.52、リンが0.45、ケイ素が0.03である。

【0019】

吸着等温線測定装置（ベルソーブ18：日本ベル（株））により測定した、SAPO-34（UOP社）の25℃での水蒸気の吸着等温線を図1に示す。なお、吸着等温線の測定は、空気高温槽温度50℃、吸着温度25℃、初期導入圧力3.0 torr、導入圧力設定点数0、飽和蒸気圧23.76 mmHg、平衡時間500秒で行った。図1から相対蒸気圧0.07～0.1において急激に水蒸気を吸着しており、相対蒸気圧範囲0.05～0.2の吸着量変化量は0.25 g/gであることがわかる。

【0020】

従来の吸着材としてシリカゲルA型（富士シリシア化学（株））吸着等温線をSAPO-34と同様に測定した。図2のシリカゲルA型の吸着等温線によると、シリカゲルA型は、相対水蒸気圧0～0.7の範囲で相対水蒸気圧とほぼ比例した吸着量が得られ、相対水蒸気圧範囲0.15～0.30の吸着量変化は0.

0.8 g/g であった。また、AFI 型 (フレームワーク密度 = 17.5 T/1,000 Å³) のゼオライトである ALPO-5 の吸着等温線 (Colloid Polym Sci 277, p 83-88 (1999), Fig. 1 (吸着温度 30℃) より引用) を図 3 に示す。

【0021】

図 3 の ALPO-5 の吸着等温線によると、ALPO-5 は相対蒸気圧 0.25 ~ 0.40 の範囲で吸着量が急激に上昇し、相対蒸気圧 0.15 ~ 0.30 の範囲での吸着量変化は 0.14 g/g であった。

【0022】

上述のように、本発明の吸着材は従来のシリカゲルやゼオライトと比較して同程度の相対蒸気圧範囲で吸着量がより多く変化するため、ほぼ同じ重量のデシカントを用いてより多くの除湿効果を生じさせることができる。

【0023】

本発明において好ましい吸着材の一例としてゼオライトが挙げられるが、International Zeolite Association (IZA) が定めたもので一般にアルミノシリケート類、アルミノフォスフェート類などが含まれる。

【0024】

アルミノフォスフェート (AlPO_n) は疎水的な吸着特性を示すため本発明の吸着材としては適当でない。したがって、本発明のゼオライトとしては親水性の付与のためにアルミノフォスフェートを構成するアルミニウム、リンの一部をケイ素、リチウム、マグネシウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、砒素、スズ、カルシウム、硼素等に置換する必要がある。この中でも、ケイ素、マグネシウム、チタン、ジルコニウム、鉄、コバルト、亜鉛、ガリウム、硼素が好ましく、さらにケイ素が最も好ましい。ケイ素が置換されたものは通称 SAPO と称されている。なお、これらの原子は二つ以上骨格内に置換されていても良い。

【0025】

本発明の吸着材である、骨格構造にアルミニウムとリンとヘテロ原子を含むゼ

オライトは、骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子との存在割合が、

【0 0 2 6】

【数 3】

$$0.001 \leq x \leq 0.3$$

(x = 骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子の合計に対するヘテロ原子のモル比)

【0 0 2 7】

【数 4】

$$0.3 \leq y \leq 0.6$$

(y = 骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子の合計に対するアルミニウムのモル比)

【0 0 2 8】

【数 5】

$$0.3 \leq z \leq 0.6$$

(z = 骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子の合計に対するリンのモル比)

で表されるゼオライトが好ましい。

そして上記組成のなかでもヘテロ原子の存在割合が

【0 0 2 9】

【数 6】

$$0.003 \leq x \leq 0.25$$

であるゼオライトが更に好ましく、

【0 0 3 0】

【数 7】

$$0.005 \leq x \leq 0.2$$

であるゼオライトが最も好ましい。

【0 0 3 1】

また、本発明の吸着材はフレームワーク密度が $10.0 \text{ T}/1,000 \text{ \AA}^3$ 以上 $16.0 \text{ T}/1,000 \text{ \AA}^3$ 以下、好ましくは $10.0 \text{ T}/1,000 \text{ \AA}^3$ 以上

15.0/1, 000 Å³以下である。フレームワーク密度はゼオライトの1, 000 Å³あたりの酸素以外の骨格を構成する元素の数であらわされ、この値はゼオライトの構造により決まるものである。

【0032】

このようなゼオライトの構造としては、IZAが定めるコードで示すと、AFG、MER、LIO、LOS、PHI、BOG、ERI、OFF、PAU、EAB、AFT、LEV、LTN、AEI、AFR、AFX、GIS、KFI、CHA、GME、THO、MEI、VFI、AFS、LTA、FAU、RHO、DFO、EMT、AFY、*BEA等があり、好ましくはAEI、GIS、KFI、CHA、GME、VFI、AFS、LTA、FAU、RHO、EMT、AFY、*BEAである。

【0033】

フレームワーク密度は細孔容量と相関があり、一般的により小さいフレームワーク密度のゼオライトがより大きい細孔容量を有し、したがって吸着容量が大きくなる。また、現在合成されていないゼオライトも合成された場合にフレームワーク密度がこの領域内にあれば、本発明の吸着材として好適に使用できると予想される。

【0034】

例えば、CHA構造のアルミノフォスフェートの場合はケイ素などの原子を骨格内に入れSAPO-34として知られるシリコアルミノフォスフェートを用いる事により所望の吸着性能を持たせる事ができる。なおSAPO-34の合成方法は、USP 4440871等に記載されている。

【0035】

また、ゼオライトがアルミノシリケートの場合は、骨格内のケイ素、アルミニウムの一部（アルミニウムの場合は全部もあり得る）が他の原子、例えば、マグネシウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、ガリウム、スズ、硼素等に置換していてもよい。アルミノシリケートの場合はケイ素とアルミニウム（アルミニウム+ヘテロ原子）のモル比が小さすぎると先に示した13Xの場合のように、あまりにも低い湿度領域で急激に吸着

されてしまい、また大きすぎる場合は疎水的すぎて水をあまり吸着しなくなり、ケイ素／アルミニウムのモル比は4以上20以下、好ましくは4.5以上18以下、さらに好ましくは5以上16以下である。

【0036】

また、これらのゼオライトは交換可能なカチオン種を持つものがあるが、その場合のカチオン種としては、プロトン、Li、Naなどのアルカリ元素、Mg、Caなどのアルカリ土類元素、La、Ce等の希土類元素、Fe、Co、Ni等の遷移金属等があげられ、プロトン、アルカリ元素、アルカリ土類元素、希土類元素が好ましい。さらにはプロトン、Li、Na、K、Mg、Caがより好ましい。

【0037】

なおこれらのゼオライトは単独で用いられてもよく、複数組み合わせられても良い。また、他のシリカやアルミナ、活性炭、粘土等と組み合わせられてもかまわない。

【0038】

本発明の特徴である上記の吸着材は、吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置を代表とする、作動液体の吸脱着部を備える、従来公知の各種の空調装置の吸着部に使用できる。また、狭い範囲の相対蒸気圧変化で大きな吸着量変化を得られることから、吸着材の充填量が限られる吸着ヒートポンプ、例えば車両用空調装置等に適している。

【0039】

【発明の効果】

以上説明したように本発明の吸着材によれば、吸着材として吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置を構成することにより、吸着材の吸脱着による水分吸着量の差が大きく、低温度で吸着材の再生（脱着）が可能になるため、従来に比べて低温の熱源で効率よく吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置を駆動することができる。

【図面の簡単な説明】

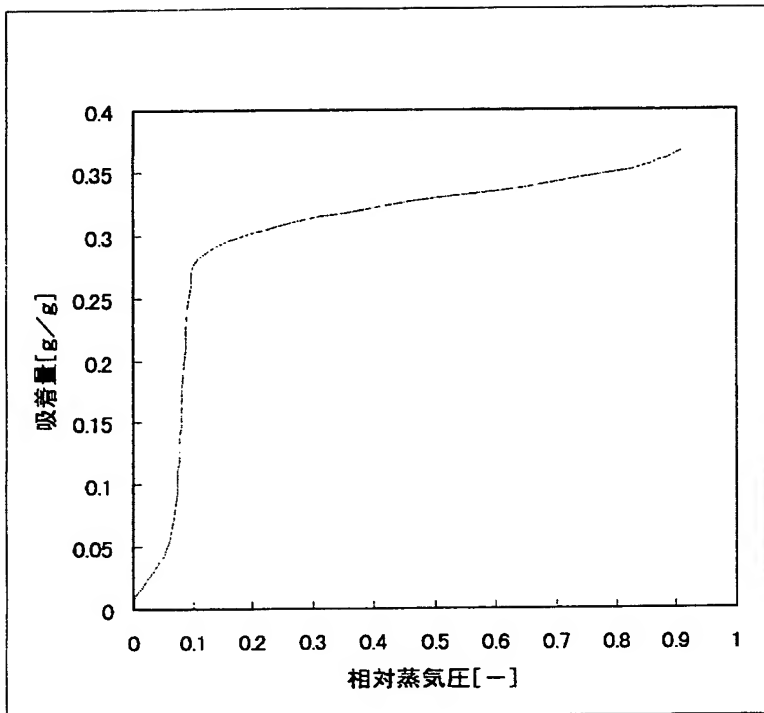
【図1】 SAPO-34の水蒸気吸着等温線である。

【図 2】 シリカゲル A 型の水蒸気吸着等温線である。

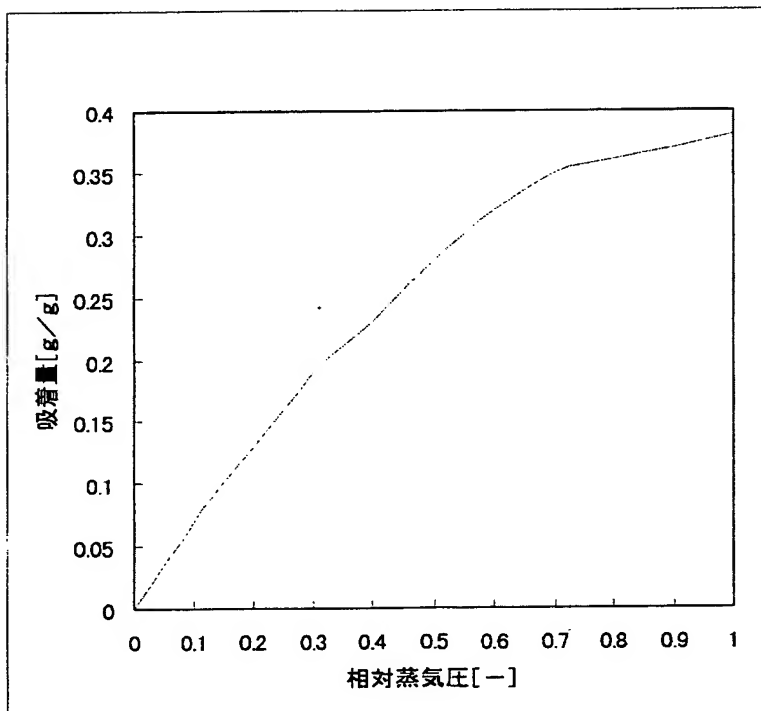
【図 3】 A L P O - 5 の水蒸気吸着等温線である。

【書類名】 図面

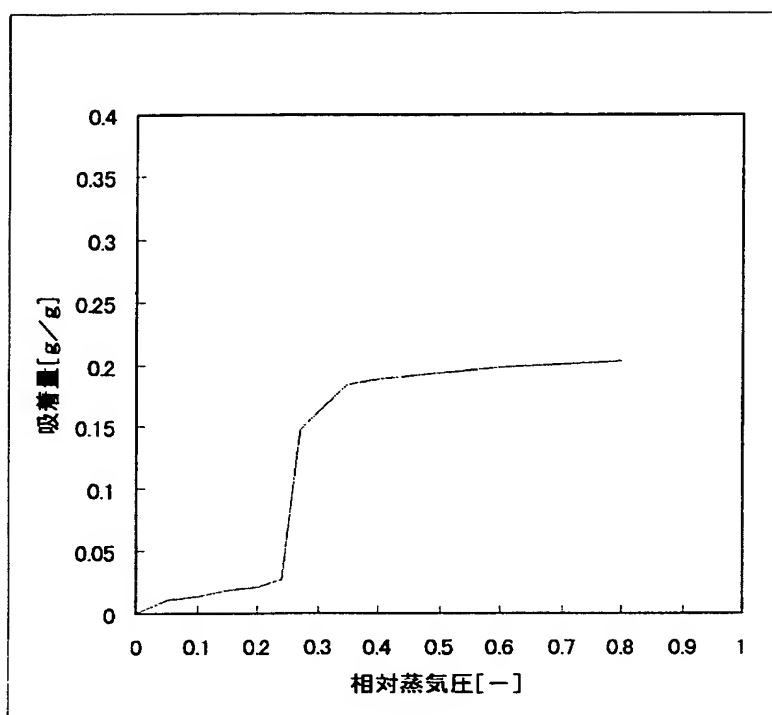
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 相対蒸気圧 0. 0 5 以上、0. 3 0 以下の範囲で大きな吸脱着量変化を示す吸着材を用いた、1 0 0 ℃以下の比較的低温の熱源で駆動する吸着ヒートポンプおよび除湿空調装置を提供する。

【手段】 作動液体と、作動液体を吸脱着する吸着材を備えた吸脱着部と、該吸脱着部に連結された作動液体の蒸発・凝縮を行う蒸発・凝縮部とを備えた吸着ヒートポンプにおいて、該吸着材が骨格構造にアルミニウムとリンとヘテロ原子を含むゼオライトであることを特徴とする吸着ヒートポンプ。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 1 - 0 4 5 6 7 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 9 6 8]

1 . 変更年月日

1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱化学株式会社